

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005年6月23日 (23.06.2005)

PCT

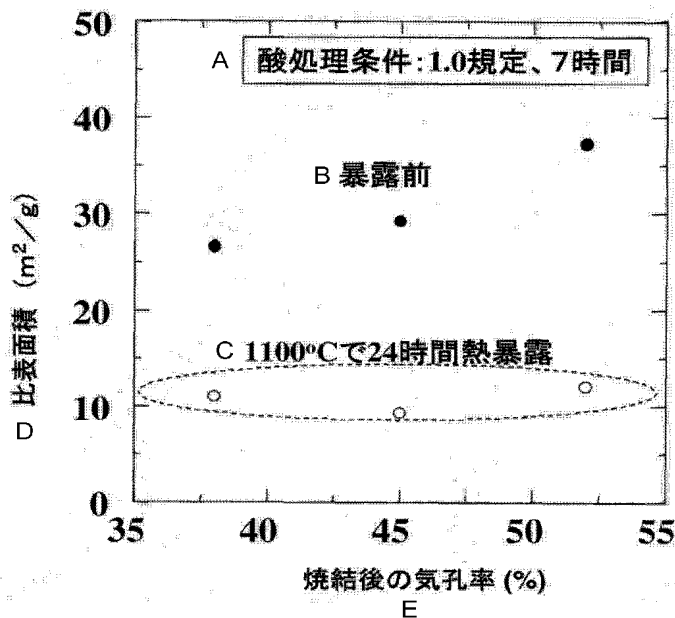
(10) 国際公開番号
WO 2005/056180 A1

- (51) 国際特許分類: **B01J 23/02**, 32/00, 35/04, B01D 53/86, C01B 33/26, C04B 35/00, 38/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/018572
- (22) 国際出願日: 2004年12月13日 (13.12.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2003-417165
2003年12月15日 (15.12.2003) JP
特願2004-055293 2004年2月27日 (27.02.2004) JP
特願2004-318609 2004年11月1日 (01.11.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関一丁目3番1号 Tokyo (JP). 株式会社デンソー (DENSO CORPORATION) [JP/JP]; 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 Aichi (JP). 株式会社日本自動車部品総合研究所 (NIPPON SOKEN, INC.) [JP/JP]; 〒4450012 愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): ダニエル ドニジャヤシラン (DANIEL DONI, Jayaseelan) [IN/JP]; 〒

[続葉有]

(54) Title: NEEDLE-SHAPED CERAMIC BODY, NEEDLE-SHAPED CERAMIC CATALYST BODY AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 針状セラミック体、針状セラミック触媒体及びその製造方法



- A... ACID TREATMENT CONDITIONS: 1.0 NORMAL, 7 HOURS
B... BEFORE EXPOSURE
C... EXPOSURE AT 1100°C FOR 24 HOURS
D... SPECIFIC SURFACE AREA (m²/g)
E... POROSITY AFTER SINTERING (%)

(57) Abstract: Disclosed is a needle-shaped ceramic body which comprises a cordierite porous body that is stable at high temperatures and has a large specific surface area as a base material. Specifically disclosed is a needle-shaped ceramic body which comprises, as a base material, a cordierite porous body having a large specific surface area which is stable at high temperatures and is composed of a porous structure having a certain porosity wherein a needle-shaped cordierite crystal phase is formed. Also disclosed are a needle-shaped ceramic catalyst body and a method for producing the same. By using a porous cordierite composed of needle crystals as a catalyst-supporting honeycomb structure, decrease in the specific surface area caused by sintering can be suppressed. Since a honeycomb structure can be directly produced from a cordierite sintered body by itself, there can be obtained a low-cost product by omitting a step for coating the inside of the honeycomb structure.

(57) 要約: 本発明は、高温安定高比表面積コーディエライト多孔体を基材とする針状セラミック体、針状セラミック触媒体及びその製造方法を提供するものであり、本発明は、針状のコーディエライト結晶相を形成させた、所定の気孔率のポーラス構造体からなる高温安定高比表面積コーディエライト多孔体を基材とする

る針状セラミック体、針状セラミック触媒体、及びその製造方法、に関するものである。 本発明により、

[続葉有]



4638560 愛知県名古屋守山区大字下志段味字穴ケ洞 2 2 6 6 番地の 9 8 独立行政法人産業技術総合研究所中部センター内 Aichi (JP). 北英紀 (KITA, Hideki) [JP/JP]; 〒4638560 愛知県名古屋守山区大字下志段味字穴ケ洞 2 2 6 6 番地の 9 8 独立行政法人産業技術総合研究所中部センター内 Aichi (JP). 近藤直樹 (KONDOH, Naoki) [JP/JP]; 〒4638560 愛知県名古屋守山区大字下志段味字穴ケ洞 2 2 6 6 番地の 9 8 独立行政法人産業技術総合研究所中部センター内 Aichi (JP). 上野俊吉 (UENO, Shunkichi) [JP/JP]; 〒4638560 愛知県名古屋守山区大字下志段味字穴ケ洞 2 2 6 6 番地の 9 8 独立行政法人産業技術総合研究所中部センター内 Aichi (JP). 大司達樹 (OHJI, Tatsuki) [JP/JP]; 〒4638560 愛知県名古屋守山区大字下志段味字穴ケ洞 2 2 6 6 番地の 9 8 独立行政法人産業技術総合研究所中部センター内 Aichi (JP). 神崎修三 (KANZAKI, Syuzo) [JP/JP]; 〒4638560 愛知県名古屋守山区大字下志段味字穴ケ洞 2 2 6 6 番地の 9 8 独立行政法人産業技術総合研究所中部センター内 Aichi (JP). 小池和彦 (KOIKE, Kazuhiko) [JP/JP]; 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会社デンソー内 Aichi (JP). 須沢匠 (SUZAWA, Takumi) [JP/JP]; 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会社デンソー内 Aichi (JP). 中西友彦 (NAKANISHI, Tomohiko) [JP/JP]; 〒4450012 愛知県西尾市下羽角町岩谷 1 4 番地 株式会社日本自動車部品総合研究所内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 須藤 政彦 (SUDO, Masahiko); 〒1030022 東京都中央区日本橋室町 1 丁目 6 番 1 号 真洋ビル 6 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

針状結晶で構成される多孔質コーディエライトを触媒担持用ハニカム構造体として用いることにより、焼結による比表面積の低下を抑制することができる。コーディエライト焼結体そのものでハニカム体を直接製造できるため、ハニカム内部にコーティングを施す従来の工程を簡略化させた、安価な製品を提供できる。

明 細 書

針状セラミック体、針状セラミック触媒体及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、針状セラミック体、針状セラミック触媒体に関するものであり、更に詳しくは、例えば、NO_x 除去のための自動車用三元触媒、ガスタービン用燃焼触媒、及び高温ガス浄化用触媒のような、700℃を超える高温・高速気流に曝される部位に好適に使用することが可能な針状セラミックハニカム触媒体に関するものである。本発明は、例えば、自動車の三元触媒の触媒担持用の酸化物系ハニカム構造体の製造技術の分野において、従来、高比表面積を有し、しかも、高温に長時間曝されても焼結による比表面積の低下が少ない、高比表面積コーディエライト多孔体の開発が強く求められていたことを踏まえて、高い比表面積を有し、800℃を超える温度に長時間曝されても、焼結による比表面積の低下が少ないコーディエライト多孔体を基材とする針状セラミック体、及びそのような多孔質コーディエライトで直接形成される触媒担持用ハニカム構造体等を製造することを可能とする新しいコーディエライト多孔体の製造技術及びその製品を提供するものとして有用である。本発明は、針状結晶を3次元的に連結させたポーラス構造体から構成される多孔質コーディエライトを、特に、触媒担持用ハニカム構造体として用いることを特徴とするものであり、それにより、コーディエライト多孔体を基材とする針状セラミック体について、焼結による比表面積の低下を抑制すること、コーディエライト焼結体そのものでハニカム体を直接製造すること、ハニカム内部にコーティングを施す従来の工程を簡略化させ得ること、及びそれらの安価な製造方法を提供すること、等を実現するものである。

背景技術

[0002] 従来、触媒担持用の酸化物系ハニカム構造体については、例えば、自動車の三元触媒や燃焼触媒などの高温で長時間曝されるような部位ですでに実用化が果たされており、また、その更なる特性の向上を目的とした開発が積極的に進められている。それらの内、特に、コーディエライトは、融点が1400℃程度と高いこと、熱膨張係数が極端に小さいこと、耐熱衝撃性に優れていること等から、例えば、自動車の三元触

媒やガスタービン用の燃焼触媒、或いは高温ガス浄化用の触媒等の、800℃を超える高温部における触媒の担体として、そのハニカム構造体が用いられている。

[0003] このように、従来、コーディエライトの触媒担体としての有用性は認められているものの、従来のコーディエライト多孔体の製造法では、高い比表面積を有し、熱的に安定なものを作製することが困難であり、そのため、コーディエライトハニカム体の内壁に、高い比表面積を持つガンマアルミナなどをコートし、これに触媒を担持させているのが現状である。しかしながら、ガンマアルミナは、1000℃以上の高温では、アルファアルミナに転移し、また、焼結が進行するために、高比表面積を維持することが困難であるという問題点を有している。

[0004] 高比表面積を有するコーディエライト焼結体の作製については、これまでに多くの研究報告例がある。しかしながら、これまでに報告されている高比表面積のコーディエライト多孔体には、1000℃を超える高温で加熱処理をすると、焼結が進行し、比表面積が劇的に低下するという問題があり、これまでに報告されている高比表面積を有するコーディエライト多孔体は、高温に曝される部位における触媒担体としては使用することができないものであった。

[0005] 本発明者らは、これまでに、サブミクロンの直径を有するコーディエライト針状結晶で構成されるコーディエライト多孔体の開発に成功しており、コーディエライト多孔体で構成されるハニカム構造体としては、先行技術文献に記載されているように、コーディエライトの多孔体を直接利用するもの、及びコーディエライト多孔体の内壁へコーティングを施したものが提案されている(特許文献1〜8)。そして、コーディエライトを高温に曝される部位に用いる場合は、先に述べたように、ハニカム構造体の内壁へガンマアルミナなどのコーティングを施す以外に方法がないのが現状である。

[0006] しかしながら、ハニカム構造体の内壁にコーティングを施す場合、コート層の剥離、焼結の進行による比表面積の低下、ハニカム構造体を通過するガス流の圧損、などの問題があり、その解決が求められていた。以上のことから、当技術分野においては、高温で長時間熱処理しても焼結による比表面積の低下が少ない、高比表面積を有するコーディエライト多孔体の開発が強く望まれていたが、これまでのところ、そのような高温安定高比表面積のコーディエライト多孔体は、開発されていないのが実情で

あった。

- [0007] 特許文献1:特開2003-321280号公報
特許文献2:特開2003-212672号公報
特許文献3:特開2003-025316号公報
特許文献4:特開2002-355511号公報
特許文献5:特開2002-119870号公報
特許文献6:特開2002-172329号公報
特許文献7:特開2001-310128号公報
特許文献8:特開平11-171537号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0008] このような状況の中で、本発明者らは、上記従来技術に鑑みて、上記従来技術における諸問題を抜本的に解決することを可能とする、新しい触媒担持用コーディエライトハニカム構造体を開発することを目標として鋭意研究を積み重ねた結果、高温で焼結が進行しにくい、針状結晶を3次元的に連結させて所定の気孔率のポーラス構造体を作製することができること、それにより、表面積を飛躍的に向上させることができること、バルク全体が針状結晶相で構成されているため、高温で加熱処理を施しても焼結が進みにくく、焼結による比表面積の低下を劇的に抑制させ得ることが可能となること、従来の製造法におけるハニカム構造体の内壁へのガンマアルミナのコーティングなどの工程を省略することができること、等を見出し、更に研究を重ねて、本発明を完成するに至った。本発明は、高比表面積を有し、1000℃以上での熱処理でも比表面積の低下を抑制することが可能な新規コーディエライト多孔体を基材とする針状セラミック体、そのハニカム構造体、それらの製造方法及びその製品としての針状セラミック触媒体を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

- [0009] 上記課題を解決するための本発明は、セラミック粒子の内、少なくとも一部の粒子が少なくともSi、Al、Mgを含み、その形状が針状であることを特徴とするセラミック体、である。また、本発明は、セラミック体の表面の少なくとも一部に、少なくともSi、Al、

Mgを含み、その形状が針状であるセラミック粒子をコートしたことを特徴とするセラミック体、である。また、本発明は、セラミック粒子の内、少なくとも一部の粒子が少なくともSi、Al、Mgを含み、その形状が針状であるセラミック体において、上記セラミック粒子表面に触媒成分を直接担持可能な細孔及び元素の少なくとも一方を有していることを特徴とするセラミック体、である。また、本発明は、セラミック体の表面の少なくとも一部に、少なくともSi、Al、Mgを含み、その形状が針状であるセラミック粒子をコートしたセラミック体において、上記セラミック粒子表面に触媒成分を直接担持可能な細孔及び元素の少なくとも一方を有していることを特徴とするセラミック体、である。また、本発明は、上記のセラミック体に触媒成分を担持したことを特徴とするセラミック触媒体、である。また、本発明は、上記のセラミック体及び／又は上記のセラミック触媒体に助触媒成分を含有することを特徴とするセラミック触媒体、である。また、本発明は、Si源として SiO_2 と Al_2O_3 の化合物からなる原料を使用して、セラミック粒子の内、一部の粒子が少なくともSi、Al、Mgを含み、その形状が針状であるセラミック体を製造することを特徴とする針状形状粒子を有するセラミック体の製造方法、である。また、本発明は、上記のセラミック体に触媒成分を担持させることを特徴とするセラミック触媒体の製造方法、である。更に、本発明は、上記のセラミック体及び／又は上記のセラミック触媒体に助触媒成分を担持することを特徴とするセラミック触媒体の製造方法、である。

[0010] 次に、本発明について更に詳細に説明する。

本発明は、セラミック担体自体に必要量の触媒成分を担持可能とすることにより、比表面積増加のためにガンマアルミナでコートする必要をなくし、熱容量及び圧損を低減できると共に、熱膨張係数を低下させることができるセラミック担体とセラミック触媒体及びその製造方法を提供することを特徴とするものである。本発明のセラミック体は、基本的には、針状結晶相が3次元的に絡み合った構造を有するコーディエライト多孔体バルクを基材とするものであり、針状結晶を3次元的に連結させることにより、比表面積を向上させた、高比表面積を有し、所定の気孔率のポーラス構造体からなるコーディエライト多孔体から構成されるものである。

[0011] まず、本発明の針状セラミック体について説明する。本発明では、出発物質として、

コーディエライト組成になるように配合した出発粉末が用いられる。例えば、出発物質として、高純度のカオリン、タルク、アルミナ、シリカ粉末を使用し、これらをコーディエライト組成になるように秤量し、配合する。この際に、コーディエライトの生成温度を降下させるために、出発粉末に、例えば、酸化ボロン(B_2O_3)、酸化セリウム(CeO_2)等を3wt%以下添加することができる。また、ウィスカーを成長させるために、出発粉末に、例えば、酸化ストロンチウム(SrO_2)等のアルカリ金属酸化物を2wt%以下、或いは希土類酸化物を5wt%以下添加することができる。更に、焼結体の焼結後の気孔率を上げるために、例えば、10〜30wt%のカーボンブラック等を添加することができる。それにより、例えば、38〜55%の気孔率の焼結体を得ることが可能となる。

[0012] 本発明では、上記出発粉末と添加剤の混合粉末を、例えば、ボールミル混合し、得られた混合スラリーを、エバポレーター、オーブン等で乾燥させ、得られた乾燥体を粉砕し、分級し、得られた粉末を加圧成形し、大気中で1200〜1400℃で焼結する。それにより、サブミクロンのコーディエライト針状結晶を有するコーディエライトバルクを作製することができる。

[0013] 本発明者らは、先に、上述の方法で作製されるサブミクロンオーダーの針状結晶で構成されるコーディエライト多孔体を開発したが、この多孔体は、通常が多結晶体のように粒界相を介して結晶相が接触する構造ではないため、高温における熱処理でも、比表面積が低下しないことが分かった。しかしながら、このコーディエライト多孔体を触媒担体として使用するには、更なる比表面積の増加が必要となる。

[0014] コーディエライト焼結体を酸で処理することにより多孔質化させる技術は既に公知であり、コーディエライト焼結体を強酸で処理することにより比表面積を劇的に向上させることができる。しかしながら、一般に報告されている高比表面積のコーディエライト多孔体は、結晶粒表面のシリカ相を多孔質化させるものであるため、例えば、1000℃以上の高温では、焼結が進行し、比表面積が極端に低下するという問題を有していた。本発明者らが、先に開発したコーディエライト多孔体では、原料としてカオリンを用いることにより、コーディエライトの針状結晶相を析出させることができ、これを弱酸を用いて処理することで、サブミクロンオーダーの直径を有する針状結晶相で構成

される高強度のコーディエライト多孔体を製造することが可能となった。

- [0015] 本発明者らは、上記コーディエライト多孔体について、強度を維持しつつ、更なる比表面積の向上を可能とする方法を開発することを目的として種々研究を行った結果、このコーディエライト多孔体を、カルボキシル基(−COOH)を有する酸、リン酸、硫化水素等の、解離度の小さな弱酸で処理することにより、コーディエライトの針状結晶相が形成されることを見出した。更に、弱酸で処理する場合に、処理に要する時間及び弱酸の濃度を変化させることにより、析出されるナノオーダーの針状結晶相の大きさ及び数、すなわち、比表面積を制御できることが分かった。本発明で使用する弱酸としては、例えば、シュウ酸、酢酸、蟻酸、アクリル酸などのカルボン酸が例示されるが、これらに限定されるものではなく、これらと同等又は類似のものであれば同様に使用することができる。
- [0016] すなわち、本発明の高温安定高比表面積コーディエライト多孔体を基材とする針状セラミック体は、多孔体全体が、針状結晶相で構成されており、それを製造するには、例えば、弱酸による処理を施すことが必要であり、更に、酸の種類、酸の濃度、及び／又は処理時間を調整することで、コーディエライト多孔体の構造、気孔率、及び比表面積を任意に変化させることが可能である。
- [0017] 本発明では、酸の種類、酸の濃度、及び／又は処理時間との関係において、実用化の際に、実質的に応用可能となる時間を考慮して、上記に掲げた全ての弱酸に対して、酸の濃度を0.001規定から2規定の範囲で、比表面積が最大となる好適な処理条件を設定することができる。
- [0018] 酸処理によるコーディエライトの多孔質化のメカニズムは、未だ明らかではないが、酸処理によりコーディエライト相の成分が表面から溶出されていることが見出された。解離度の高い酸、すなわち、強酸で処理すると、多量の構成成分が溶出し、多孔質化はするものの、溶出速度が速いため、溶出速度を調整することができず、すぐに結晶相の表面をなめらかにし、比表面積は向上しないことが分かった。
- [0019] 解離度の低い酸、すなわち、弱酸で処理すると、溶出のメカニズムは、強酸の場合と同じであると考えられるが、溶出速度を緩やかに調整することが可能となり、溶出初期に形成される微細な針状結晶相が析出する段階で処理を停止させることが可能と

なる。すなわち、比表面積が好適となる時に処理を停止させることが容易になり、高比表面積を有するコーディエライト多孔体を製造することが可能となる。

[0020] 弱酸を用いた場合でも、濃度を低くした溶液で処理することにより、更に容易に上記の比表面積が好適となる段階で処理を調整することが可能となる。比表面積が好適となる段階で酸処理を停止させる場合、酸の濃度が低いと、要する処理時間が長くなり、濃度が高いと、要する処理時間は短くなる。すなわち、比表面積が好適となる処理条件は、弱酸の濃度と処理時間で調整することが可能となる。

[0021] 酸の解離度は、酸の種類により異なるため、本発明の高比表面積コーディエライト多孔体の製造方法において、好適な高比表面積を有する処理条件は、酸の種類、酸の濃度、及び／又は処理時間で適宜調整することができる。本発明における弱酸による処理とは、溶出初期に形成される微細な針状結晶相が析出する段階で処理を停止させることが可能で、しかも、それにより、針状結晶を3次元的に連結させることを可能とする酸処理を意味するものであり、本発明は、これらの処理を可能とする全ての酸処理を含むものである。本発明の高温安定高比表面積コーディエライト多孔体は、 $1\text{m}^2/\text{g}$ 以上の高比表面積を有し、 1000°C 以上の高温における焼結による比表面積の低下が抑制されるという特徴を有している。

[0022] 高比表面積を有するコーディエライト多孔体の作製に関して、コーディエライト多結晶体の上にシリカ層を形成させ、そのシリカ層を多孔質化させる方法は、公知である。しかし、これまで報告されている高比表面積を有するコーディエライト多孔体は、粒界層を介した多結晶体であり、例えば、 1050°C での熱処理により焼結が進み、比表面積が極端に低下することが知られている。

[0023] 本発明は、上記針状セラミック体において、上記セラミック粒子表面に触媒成分を直接担持可能な細孔及び元素の少なくとも一方を有していることを好ましい態様としている。すなわち、本発明では、セラミック体表面に、担持する触媒成分イオンの直径の1000倍以下、好ましくは1〜1000倍の直径、或いは幅の細孔を有し、この細孔の数が 1×10^{11} 個/L以上、好ましくは 1×10^{16} 個/L以上、より好ましくは 1×10^{17} 個/L以上であるセラミック担体が、好適に使用される。この細孔は、具体的には、セラミック結晶中の酸素欠陥や格子欠陥といった欠陥、セラミック表面に形成される微

細なクラック、セラミックを構成する元素の欠損、によって形成される。これらの細孔は、少なくとも1種類がセラミック担体に形成されていればよく、複数種類を組み合わせで形成することもできる。

[0024] 本発明では、セラミック担体としては、例えば、理論組成が $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ で表されるコーディエライトを主成分として含有し、ハニカム形状の担体形状を有するコーディエライトハニカム構造体が好適に使用される。触媒成分イオンの直径は、通常、0.1nm程度であるので、コーディエライトハニカム構造体の表面に形成される細孔の直径、或いは幅は、その1〜1000倍の0.1〜100nm、細孔の深さは、触媒成分イオンの直径の1/2倍以上、つまり0.05nm以上であることが好ましい。セラミック担体は、このような細孔を上記所定数以上有することにより、必要な強度を確保しながら、触媒成分の直接担持を可能にする。

[0025] セラミック担体が、酸素欠陥や格子欠陥からなる細孔を有する場合、細孔の数はコーディエライトハニカム構造体中の酸素量に大きく関係し、細孔を上記所定数以上とするためには、コーディエライトハニカム構造体の酸素量が47重量%未満もしくは48重量%より多くなるようにする。また、コーディエライト結晶の結晶軸のうち、 b_0 軸の格子定数が16.99より大きい又は16.99より小さくなるようにするとよい。具体的には、コーディエライトハニカム構造体が、酸素欠陥、或いは格子欠陥の少なくとも1種類を単位結晶格子に1個以上有するコーディエライト結晶を $4 \times 10^{-6}\%$ 以上、好ましくは、 $4 \times 10^{-5}\%$ 以上含有する、或いは、酸素欠陥或いは格子欠陥の少なくとも1種類をコーディエライトの単位結晶格子当たり 4×10^{-8} 個以上、好ましくは、 4×10^{-7} 個以上含有すると、セラミック担体の細孔の数が、 1×10^{16} 個/L以上、好ましくは 1×10^{17} 個/L以上となる。

[0026] 一般に、触媒成分を担持する場合、触媒成分イオンを溶媒に溶解し、この溶液にセラミック担体を浸漬することによって触媒を担持している。従来のガンマアルミナでコートしたコーディエライトハニカム構造体の場合、触媒成分が担持されるガンマアルミナの細孔径は、通常、2nm程度であるが、触媒金属粒子は、通常、5nm程度とガンマアルミナの細孔径より大きい。このことから、ガンマアルミナの細孔は触媒金属粒子を保持するというよりは、触媒担持時に触媒成分イオンを保持するために必要と考

えられる。触媒成分イオンの直径と、直径、或いは幅が同等以上の細孔、すなわち0.1nm以上の直径、或いは幅を有する細孔であれば、触媒成分のイオンを保持することが可能である。ただし、ハニカム構造体の強度を確保するためには、細孔の直径、或いは幅が触媒成分イオンの直径の1000倍程度以下であることが必要であり、これは直径が0.1nmの場合、100nm以下となる。また、細孔の深さは、担持する触媒成分イオンの直径の1/2倍以上あれば、触媒成分イオンを保持可能である。

[0027] 欠陥やクラックからなる細孔は極めて微細であり、通常の方法では比表面積を測定することができないため、本発明では、所定量の触媒成分を担持するに必要な細孔の数を規定する。現在使用されている三元触媒に担持されている触媒金属は、ハニカム構造体の容積1L当たり、およそ1.5gである。触媒金属が排ガス浄化性能を現すためには、触媒金属粒子の直径が1000nm程度好ましくは20nm程度より小さい必要がある。

[0028] 現在使用されている三元触媒と同じ1.5g/Lの白金が担持され、その白金粒子の直径が全て1000nmであるとする、担持された白金粒子の数は、 1.34×10^{11} 個/L、20nmであるとする、 1.67×10^{16} 個/Lである。触媒金属を担持するためには、触媒金属粒子1個に対しておよそ1個の細孔が必要であるため、触媒金属粒子を直接担持するために必要な細孔の数は、少なくとも 1×10^{11} 個/Lないしそれ以上、好ましくは 1×10^{16} 個/Lないしそれ以上である。また、触媒金属粒子の平均直径が全て10nm程度になると、浄化性能は三元触媒と同等となる。この時の触媒金属粒子の個数は、 1.34×10^{17} 個/Lであり、必要とされる細孔の数は、 1×10^{17} 個/L以上であるとより好ましい。

[0029] 一方、セル壁厚100 μ m、セル密度400cps(1平方インチ当たりのセル個数)のコーディエライトハニカム構造体の重量は、容積1L当たり約230gである。これが全てコーディエライト($\text{Mg}_{15}\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{18}$)からなっていると、コーディエライト結晶の数は、コーディエライトハニカム構造体に酸素欠陥又は格子欠陥が 1×10^{16} 個/Lあり、結晶1個には欠陥が1個しか形成されないとすると、コーディエライト結晶全体に対する欠陥を有する結晶の割合は、欠陥が 1×10^{17} 個の場合には $4 \times 10^{-5}\%$ となる。

[0030] コーディエライト結晶1個あたりに含有される欠陥の数も、欠陥が 1×10^{16} 個/Lの

場合は、単位結晶格子当たりの欠陥の数が 4×10^{-8} 個、欠陥が 1×10^{17} 個/Lの場合には、単位結晶格子当たりの欠陥の数は 4×10^{-7} 個となる。

[0031] 本発明では、コーディエライトハニカム構造体に触媒担持能を持たせるために、(1)コーディエライト結晶格子に酸素欠陥や格子欠陥(金属空格子点、格子歪)を形成する、(2)アモルファス相及び結晶相の少なくとも一方に多数の微細なクラックを形成する、(3)液相法によりコーディエライト構成元素や不純物を溶出させて欠損を形成する、(4)気相法により化学的ないし物理的に欠損を形成する、(5)酸素吸蔵能を有する物質を含有させる、といった方法で細孔を形成する。本発明では、これらの細孔を上記所定数以上形成することにより、ガンマアルミナをコートすることなく直接触媒成分を担持可能である。また、これらの方法で形成される細孔は、従来のように、セラミック結晶格子を破壊することがないので、セル壁厚を薄くしても流路方向の圧壊強度を10MPa以上、熱膨張係数を $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下とすることができる。

[0032] 次に、これらの方法により触媒担持能を持たせたコーディエライトハニカム構造体について説明する。始めに、上記(1)のコーディエライトの結晶格子に酸素欠陥・格子欠陥(金属空格子点と格子歪)を有したコーディエライトハニカム構造体について説明する。触媒成分の担持を可能とする欠陥には、酸素欠陥と格子欠陥がある。このうち、酸素欠陥は、コーディエライト結晶格子を構成するための酸素が不足することにより生ずる欠陥であり、酸素が抜けたことにより形成される細孔に触媒成分を担持できる。必要量の触媒成分の担持を可能とするには、ハニカム構造体中に含まれる酸素量が47重量%未満となるようにすることが好ましい。

[0033] 格子欠陥は、コーディエライト結晶格子を構成するために必要な量以上の酸素を取り込むことにより生じる格子欠陥であり、結晶格子の歪みや金属空格子点によって形成される細孔に触媒成分を担持することが可能となる。具体的には、ハニカム構造体中に含まれる酸素量が48重量%より多くなるようにすることが好ましい。

[0034] 結晶格子に欠陥を有するコーディエライトハニカム構造体は、ハニカム構造体の焼成雰囲気調整することによって、或いは特定の出発原料を用いることによって、製造することができる。このうち、酸素欠陥については、1)焼成雰囲気を減圧又は還元雰囲気とする、2)コーディエライト化原料の少なくとも一部に酸素を含まない化合物

を用い、低酸素濃度雰囲気中で焼成する、3) 酸素以外のコーディエライトの構成元素の少なくとも1種類について、その一部を該元素より価数の小さな元素で置換する、ことにより形成することができる。また、格子欠陥については、4) 酸素以外のコーディエライトの構成元素の一部を該元素より価数の大きな元素で置換する、ことにより形成することができる。

[0035] 次に、これらの形成方法について説明する。まず、上記1)の方法により、酸素欠陥を有するコーディエライトハニカム構造体を製造する場合、出発原料としては、コーディエライト化原料として一般に用いられる材料、例えば、タルク($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)、カオリン($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$)、カオリンの仮焼物(仮焼カオリン)、アルミナ(Al_2O_3)、水酸化アルミニウム($\text{Al}(\text{OH})_3$)等を使用することができる。これら化合物以外にも、コーディエライトの構成元素であるSi、Al、Mgのうち少なくとも1種類を含む酸化物、水酸化物等をSi源、Al源、Mg源として用いることができる。

[0036] これらのコーディエライト化原料を、上記理論組成となるように調合し、バインダ、潤滑剤、保湿剤等の成形助剤、及び水を添加して混練し、押出成形することによりハニカム形状に成形する。この成形体を大気中で約500℃以上に加熱し、脱脂した後、減圧雰囲気又は還元雰囲気で焼成してハニカム構造体とする。減圧雰囲気で焼成する場合、真空度は4000Pa(30Torr)程度ないしそれ以下とすることが好ましく、焼成は、通常、約1350℃以上で、2時間以上保持することによって行う。

[0037] 減圧雰囲気で焼成することにより、焼成時の反応過程で原料中に含まれる酸素が気体となって出ていくため、コーディエライト結晶を構成するための酸素が不足して、コーディエライト結晶格子に酸素欠陥が形成される。また、還元雰囲気で焼成する場合も同様であり、水素等の還元ガス雰囲気中で、上記と同様の条件で焼成すると、焼成時の反応過程で原料中に含まれる酸素が還元ガスと反応して抜け出す。このため、コーディエライト結晶を構成するための酸素が不足して、コーディエライト結晶格子に酸素欠陥が形成される。コーディエライト化原料として、酸化物のみを用いた場合には、原料中に含まれる酸素のみでコーディエライト結晶を構成するための酸素をまかなうことが可能であるため、減圧雰囲気又は還元雰囲気として酸素を取り除く必要がある。

- [0038] 上記2)の方法により、酸素欠陥を有するコーディエライトハニカム構造体を製造する場合には、コーディエライト化原料となるSi源、Al源、Mg源の少なくとも一部に、Si、Al、Mgの少なくとも1種類を含み酸素を含まない化合物を使用する。これらの化合物としては、コーディエライトの構成元素であるSi、Al、Mgの少なくとも1種類を含む窒化物、フッ化物又は塩化物等のハロゲン化物等が挙げられ、Si源、Al源、Mg源の内、少なくとも1種類について、その一部又は全部を酸素を含まない上記化合物とすればよい。その他のコーディエライト化原料は、上記1)の方法と同様のものが使用できる。
- [0039] このコーディエライト化原料を上記理論組成となるように調合し、上記1)の方法と同様にしてハニカム状に成形、脱脂した後、低酸素濃度雰囲気で焼成する。雰囲気中の酸素濃度は、0%以上3%未満、好ましくは0%以上1%以下とし、これにより、コーディエライト結晶格子に酸素欠陥が形成される。コーディエライト化原料として酸素を含まない化合物を使用すると、原料中に含まれる酸素だけでは、コーディエライト結晶を構成するための酸素が不足する。そこで、不足する酸素を焼成雰囲気から補給しようとするが、焼成雰囲気の酸素濃度が低いため、反応過程においてコーディエライト結晶を構成するために必要とされるだけの酸素が十分に供給されず、コーディエライト結晶格子に酸素欠陥が形成されることになる。
- [0040] このように、コーディエライト化原料として酸素を含まない化合物を使用した場合において、低酸素濃度雰囲気で焼成する代わりに、1)の方法のように、減圧雰囲気又は還元雰囲気で焼成することもできる。この場合も、反応過程においてコーディエライト結晶を構成するために必要な酸素が十分に供給されないために、コーディエライト結晶格子に酸素欠陥が形成される。
- [0041] 上記3)の方法では、コーディエライトの構成元素であるSi、Al、Mgの少なくとも一部を、その元素より価数の小さい元素で置換することにより、酸素欠陥を形成する。この方法によりコーディエライトハニカム構造体を製造する場合は、Si源、Al源、Mg源の一部を、コーディエライトの構成元素であるSi、Al、Mgの代わりに、これらの元素より価数の小さな元素を含む化合物で置換したコーディエライト化原料を使用する。コーディエライトの構成元素の価数は、それぞれ、Si(4+)、Al(3+)、Mg(2+)であ

るので、このうち少なくとも1種類について、その一部を該元素より価数の小さな元素を含む化合物とすればよい。これら化合物は、酸化物、水酸化物、窒化物、ハロゲン化物等のいずれを用いてもよく、それ以外のSi源、Al源、Mg源は、通常の原料を用いて、コーディエライト化原料を調製する。これを、同様の方法でハニカム状に成形、脱脂した後、焼成する。焼成雰囲気は、減圧雰囲気、還元雰囲気、大気雰囲気等の酸素含有雰囲気、或いは酸素非含有雰囲気のいずれの雰囲気としてもよい。コーディエライトの構成に必要な酸素は原料中に含まれ、また、酸素欠陥は元素置換によるため、酸素濃度に影響されず、酸素濃度0〜100%の範囲で酸素欠陥が形成される。

[0042] コーディエライトの構成元素は、Si(4+)、Al(3+)、Mg(2+)と正の電荷を有する。これらを価数の小さな元素で置換すると、置換した元素との価数の差と置換量に相当する正の電荷が不足し、結晶格子としての電気的中性を維持するため、負の電荷を有するO(2-)を放出する。このように、コーディエライトの構成元素を価数の小さな元素で置換することによっても、コーディエライト結晶格子に酸素欠陥が形成される。

[0043] 上記4)の方法では、コーディエライトの構成元素であるSi、Al、Mgの少なくとも一部を、その元素より価数の大きい元素で置換することにより、格子欠陥を形成する。この方法によりコーディエライトハニカム構造体を製造する場合は、Si源、Al源、Mg源の一部を、コーディエライトの構成元素であるSi、Al、Mgの代わりに、これらの元素より価数の大きな元素を含む化合物で置換したコーディエライト化原料を使用する。この場合も、Si、Al、Mgの少なくとも1種類について、その一部を該元素より価数の大きな元素を含む化合物とし、それ以外のSi源、Al源、Mg源は、通常の原料を用いて、コーディエライト化原料を調製する。これを、同様の方法でハニカム状に成形、脱脂した後、焼成する。4)の方法における焼成雰囲気は、大気雰囲気のように、酸素が十分に供給される雰囲気とする必要がある。なお、焼成雰囲気は、大気雰囲気である場合には、焼成中に脱脂が可能であるので、脱脂工程を省略することもできる。

[0044] 逆に、コーディエライトの構成元素を価数の大きい元素で置換すると、置換した元素との価数の差と置換量に相当する正の電荷が過剰となり、結晶格子としての電気的中性を維持するため、負の電荷を有するO(2-)を必要量取り込む。取り込まれた

酸素が障害となって、コーディエライト結晶格子が整然と並ぶことができなくなり、格子欠陥が形成される。

[0045] コーディエライト結晶格子に酸素欠陥が形成される場合、コーディエライトの単位結晶格子に含まれる酸素の量が、酸素欠陥を有しない単位結晶格子よりも少なくなる。また、酸素の抜けた部分がつぶれるように結晶格子が変形するため、コーディエライトの結晶軸の b_0 軸の格子定数が小さくなる。一方、コーディエライト結晶格子に格子欠陥が形成される場合、コーディエライトの単位結晶格子に含まれる酸素の量が、格子欠陥を有しない単位結晶格子よりも多くなり、 b_0 軸の格子定数が変化する。具体的には、酸素欠陥が形成されることにより、ハニカム構造体の酸素量が47重量%未満になると、コーディエライト単位結晶格子中に含まれる酸素数は、17.2より少なくなり、コーディエライトの結晶軸の b_0 軸の格子定数は16.99より小さくなる。また、格子欠陥が形成されることにより、ハニカム構造体の酸素量が48重量%を越えると、コーディエライト単位結晶格子中に含まれる酸素数は、17.6より多くなり、結晶軸の b_0 軸の格子定数は16.99より大きく又は小さくなる。

[0046] 以上のように、本発明では、コーディエライト結晶格子に形成される酸素欠陥又は格子欠陥によって、コーディエライトハニカム構造体に必要な量の触媒成分を担持させることが可能となる。なお、これらの欠陥の大きさは数オングストーム以下と考えられるため、窒素分子を用いたBET法のような通常の比表面積の測定方法では、比表面積として測定できない。

[0047] 次に、上記(2)のアモルファス相と結晶相の少なくとも一方に多数の微細なクラックを有するコーディエライトハニカム構造体について説明する。この微細なクラックは、コーディエライトハニカム構造体に、1)熱衝撃を与える、又は2)衝撃波を与える、ことによってアモルファス相又は結晶相に形成されるもので、これにより形成される多数の細孔に触媒成分を担持できる。触媒成分を担持するには、クラックの幅が触媒成分イオンの直径と同程度以上、通常、0.1nm以上で、深さが触媒成分イオンの直径の1/2以上、通常、0.05nm以上であることが必要とされる。ハニカム構造体の強度を確保するためには、クラックは小さい方が好ましく、通常、幅が100nm程度以下、好ましくは幅が10nm程度ないしそれ以下とする。

- [0048] 上記1)の熱衝撃を与える方法としては、コーディエライトハニカム構造体を加熱した後、急冷する方法が用いられる。熱衝撃を与えるのは、コーディエライトハニカム構造体内に、コーディエライト結晶相及びアモルファス相が形成された後であればよく、通常の方法で、Si源、Al源、Mg源を含むコーディエライト化原料を成形、脱脂した後、焼成して得られたコーディエライトハニカム構造体を、所定温度に再加熱し、次いで、急冷する方法、或いは、焼成して冷却する過程で、所定温度から急冷する方法のいずれを採用することもできる。熱衝撃によるクラックを発生させるには、通常、加熱温度と急冷後の温度の差(熱衝撃温度差)が約80℃以上であればよく、クラックの大きさは熱衝撃温度差が大きくなるのに伴い大きくなる。ただし、クラックが大きくなりすぎると、ハニカム構造体としての形状の維持が困難になるため、熱衝撃温度差は、通常、約900℃以下とすることが好ましい。
- [0049] コーディエライトハニカム構造体において、アモルファス相は結晶相の周りに層状に存在している。コーディエライトハニカム構造体を加熱した後、急冷することにより熱衝撃を与えると、アモルファス相と結晶相では熱膨張係数に差があるために、この熱膨張係数の差と熱衝撃の温度差に相当する熱応力が、アモルファス相と結晶相の界面付近に作用する。この熱応力にアモルファス相、或いは結晶相が耐えられなくなると、微細なクラックが発生する。また、微細なクラックの発生量は、コーディエライトハニカム構造体中に存在するアモルファス相の量により制御できる。微細なクラックは、アモルファス相と結晶相の境界付近に形成されるため、アモルファス相が多くなれば、それに伴い、形成される微細なクラックも多くなる。
- [0050] コーディエライトハニカム構造体中に存在するアモルファス相は、コーディエライト原料中に微量に含まれるアルカリ金属元素やアルカリ土類金属元素が、ハニカム焼成時にフラックスの働きをしてアモルファス相を形成すると考えられる。そのため、アルカリ金属元素やアルカリ土類金属元素を添加することによって、アモルファス相の量を増加させて熱衝撃を与えた時の微細なクラックの発生量を増加させることができる。また、この際のアルカリ金属元素やアルカリ土類金属元素の添加量によって、微細なクラックの量を制御することが可能となる。添加による効果を得るには、アルカリ金属元素やアルカリ土類金属元素を、原料中に不純物として含まれる以上の量、通常、コー

ディエライトハニカム構造体中にアルカリ金属元素とアルカリ土類金属元素が、合計で、0.05重量%以上含有されるようにするとよい。なお、これらのアルカリ金属元素やアルカリ土類金属元素は、コーディエライト化原料の調製時に、アルカリ金属元素やアルカリ土類金属元素を含む化合物、例えば、酸化物、水酸化物、炭酸塩として添加することができる。

[0051] 熱衝撃の代わりに、上記2)の衝撃波を与える方法によってもアモルファス相又は結晶相に微細なクラックを形成することができる。この場合は、ハニカム構造体内の強度の低い部分が衝撃波のエネルギーに耐えられなくなったときに、微細なクラックが発生する。衝撃波を与える方法としては、超音波や振動等があり、微細なクラックの発生量は、衝撃波のエネルギー等により制御可能である。

[0052] 上記(1)のようにしてコーディエライト結晶格子に酸素欠陥や格子欠陥を形成したハニカム構造体に、更に、(2)のようにしてアモルファス相及び結晶相の少なくとも一方に多数の微細なクラックを形成することもできる。この場合は、上記(1)に示した方法で酸素欠陥や格子欠陥を有する、酸素量が47重量%未満又は48重量%を越え、結晶軸の b_0 軸の格子定数が16.99より大きく又は小さいハニカム構造体を焼成した後、(2)に示した方法で熱衝撃又は衝撃波を与えることにより、酸素欠陥と格子欠陥の少なくとも1種類と、多数の微細なクラックを有するコーディエライトハニカム構造体を得ることができる。必要量の触媒成分を担持するには、酸素欠陥や格子欠陥と微細なクラックが、合計で 1×10^7 個/L以上、好ましくは 1×10^8 個/L以上となっていればよい。2)の衝撃波を与える方法によってもアモルファス相又は結晶相に微細なクラックを形成することができる。

[0053] 次に、上記(3)の液相法によりコーディエライト構成元素や不純物を溶出させて欠損を形成したコーディエライトハニカム構造体について説明する。この欠損は、コーディエライト結晶中のMg、Alといった金属元素、アモルファス相に含まれるアルカリ金属元素やアルカリ土類金属元素、又はアモルファス相自身が、高温高圧水、超臨界流体、或いはアルカリ溶液等の溶液に溶出することによって形成されるものであり、これらの元素等の欠損により形成される細孔に触媒成分を担持できる。

[0054] コーディエライトハニカム構造体は、通常の方法で、Si源、Al源、Mg源を含むコー

ディエライト化原料を成形、脱脂した後、大気中で焼成することにより得られ、このコーディエライトハニカム構造体を、高温高压水、超臨界流体、或いはアルカリ溶液に浸漬する。これにより、コーディエライト結晶中のMg、Alといった金属元素、アモルファス相に含まれるアルカリ金属元素やアルカリ土類金属元素、又はアモルファス相自身がこれら溶液に溶出して細孔が形成される。細孔の大きさは、溶液の温度、圧力、溶媒等により制御可能であり、具体的には、10MPa、300℃の高温高压水、CO₂等の超臨界流体、水酸化ナトリウム溶液等のアルカリ溶液といった溶液が用いられる。また、上述したように、コーディエライト化原料にアルカリ金属元素やアルカリ土類金属元素を添加することにより、形成されるアモルファス相を調整することができるため、これらの添加量を調整することによっても、細孔の制御が可能である。

- [0055] 次に、上記(4)の気相法により化学的ないし物理的に欠損を形成したコーディエライトハニカム構造体について説明する。コーディエライトハニカム構造体をドライエッチング、或いはスパッタエッチングすることにより細孔が形成される。ドライエッチングの場合、反応ガスを高周波等により放電させて、反応ガスを励起状態にする。この反応ガスとコーディエライト構成元素のSi、Al、Mgとが反応すると揮発性物質を形成し、この物質が揮発して排気されることにより、コーディエライトがエッチングされる。このように、コーディエライトが化学的にエッチングされた欠損部分が細孔となり、触媒担持が可能となる。反応ガスとしてはCF₄等が用いられ、これがコーディエライト構成元素と反応してSiF₄等の揮発性物質が形成される。ドライエッチングの程度は、エッチング時間、反応ガス種類、供給エネルギー等により制御できる。
- [0056] スパッタエッチングの場合、高周波等で励起したAr等のプラズマ内にコーディエライトハニカム構造体をおくと、Arイオン等がコーディエライト表面に衝突し、コーディエライト構成元素の単原子、或いは複数個の原子の塊が吹き飛ばされて、コーディエライトがエッチングされる。このように、コーディエライトが物理的にエッチングされた欠損部分が細孔となり、触媒担持が可能となる。スパッタエッチングの程度は、エッチング時間、励起ガス種類、供給エネルギー等により制御できる。
- [0057] 次に、上記(5)の酸素吸蔵能を有する物質を含有させたコーディエライトハニカム構造体について説明する。酸素吸蔵能を有する物質、例えば、CeO₂は、雰囲気

酸素濃度の変化に伴い、酸素の出し入れをする。つまり、雰囲気酸素濃度が高い場合にはCeの価数が4+であるが、酸素濃度が低下すると価数が3+となり、価数の変化により電気的中性が崩れるため、酸素を放出又は吸収することにより電気的中性を維持する。このような酸素吸蔵能を有する物質は、従来は三元触媒における助触媒として用いられ、排ガス中の酸素濃度の変動に応じて酸素を出し入れして空燃比を理論空燃比近傍に調整する作用を有している。

[0058] このように、複数の価数を取り得るCeをコーディエライトの構成元素と置換する形でコーディエライトハニカム構造体に含有させると、上記(1)の場合と同様に、価数の変化を補うために酸素の過不足が生じて、コーディエライトの結晶格子に酸素欠陥又は格子欠陥が形成される。この酸素欠陥又は格子欠陥が細孔となり、触媒担持が可能となると同時に、コーディエライトハニカム構造体に酸素吸蔵能を付与することができる。すなわち、ガンマアルミナをコートすることなく触媒を直接担持でき、しかも、酸素吸蔵能を有する助触媒を別途担持することなく酸素吸蔵能を発現できる。酸素吸蔵能を持たせるには、コーディエライトハニカム構造体中の CeO_2 含有量を0.01重量%以上とすることが望ましい。

[0059] CeO_2 を含有するコーディエライトハニカム構造体を得るには、Ceをコーディエライトの構成元素であるSi、Al、Mgの内、少なくとも1種類の一部と置換させる。置換方法は、上記(1)の場合と同様であり、Si源、Al源、Mg源の一部を、Si、Al、Mgの代わりにCeを含む化合物で置換したコーディエライト化原料を用いればよい。大気雰囲気では、通常、Ceの価数は4+であるので、これより価数の小さいMg(2+)、Al(3+)と置換した場合に、上記(1)の4)と同様にして格子欠陥が形成されるのはもちろん、Si(4+)と置換しても、通常、Ceの一部は価数が3+となっているため、酸素欠陥による細孔が形成される。

[0060] このように、置換元素としてCeを用いることで、触媒担持能及び酸素吸蔵能を有するコーディエライトハニカム構造体を得ることができる。助触媒としての CeO_2 を担体に担持させた場合には、 CeO_2 が熱劣化により粒成長して酸素吸蔵能を低下させるおそれがあるが、 CeO_2 をコーディエライト構造中に含有させた場合には粒成長が起こらないので、酸素吸蔵能が低下することもない。また、コーディエライトハニカム構造

体を焼成した後、上記(2)で示したようにして熱衝撃又は衝撃波を与えることによって、微細なクラックを発生させてもよい。これにより、形成される細孔の数が増加し、触媒担持能の向上させることができる。或いは、上記(1)で示した方法と組み合わせて、Ce以外の置換元素を用いたり、焼成雰囲気を調整して、形成される酸素欠陥又は格子欠陥の数を調整することもできる。

[0061] なお、上記(1)～(4)の方法で触媒担持能を持たせたコーディエライトハニカム構造体に、 CeO_2 等の酸素吸蔵能を有する助触媒を担持させて酸素吸蔵能を付与することもできる。この場合、ガンマアルミナをコートすることなく、コーディエライトハニカム構造体が有する細孔を利用して助触媒を担持できるので、触媒担持能に加えて酸素吸蔵能を有するコーディエライトハニカム構造体を容易に得ることができる。酸素吸蔵能を有する助触媒を担持させる場合、イオンや錯体のような助触媒の前段階物質を担持させて熱処理することによって担持してもよい。

[0062] 更に、本発明のセラミック体では、基材セラミックを構成する元素の内、少なくとも1種類又はそれ以上の元素を、構成元素以外の元素と置換することにより、この置換元素に対して触媒成分を直接担持可能である。触媒成分の直接担持により得られるセラミック触媒体は、例えば、自動車用排ガス浄化触媒等として好適に使用される。基材セラミックには、理論組成が $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ で表されるコーージェライトを成分として含むセラミックが好適に用いられる。具体的には、コーージェライトを1容量%以上、好ましくは、5容量%以上含むセラミック体が好適に用いられる。セラミック体の形状は、特に制限されず、例えば、ハニカム状、フォーム状、中空繊維状、繊維状、粉体状又はペレット状等、種々の形状とすることができる。

[0063] 基材セラミックの構成元素(Si、Al、Mg)と置換される元素は、これらの構成元素よりも担持される触媒成分との結合力が大きく、触媒成分を化学的結合により担持可能な元素が用いられる。このような置換元素としては、具体的には、これらの構成元素と異なる元素で、その電子軌道にd又はf軌道を有する少なくとも1種類又はそれ以上の元素が挙げられ、好ましくは、そのd又はf軌道に空軌道を有している元素、又は、酸化状態を2つ以上持つ元素が用いられる。d又はf軌道に空軌道を有する元素は、担持される貴金属触媒等とエネルギー準位が近く、電子の授与が行われやすいため

、触媒成分と結合しやすい。また、酸化状態を2つ以上持つ元素も、電子の授与が行われやすく、同様の作用を有する。

[0064] d又はf軌道に空軌道を有する置換元素の具体例としては、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Lu、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt等が挙げられ、好ましくは、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zr、Mo、Ru、Rh、Ce、W、Ir、Ptから選ばれる少なくとも1種類又はそれ以上の元素が用いられる。なお、上記元素の内、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Ce、Pr、Eu、Tb、Ta、W、Re、Os、Ir、Ptは、酸化状態を2つ以上有する元素でもある。

[0065] また、これら以外の酸化状態を2つ以上持つ元素の具体例としては、Cu、Ga、Ge、As、Se、Br、Pd、Ag、In、Sn、Sb、Te、I、Yb、Au等が挙げられ、好ましくは、Cu、Ga、Ge、Se、Pd、Ag、Auから選ばれる少なくとも1種類又はそれ以上の元素が用いられる。

[0066] 本発明のセラミック体の基材である高比表面積コーディエライト多孔体は、針状結晶相のみで構成されており、焼結が進行しにくい構造を取るため、高温での熱処理によっても焼結による比表面積の低下を抑制することができる。このことから、本発明のセラミック体の基材である高温安定高比表面積コーディエライト多孔体から、直接、触媒担体としてのハニカム構造体を製造することが可能となる。

[0067] すなわち、本発明のセラミック体の基材である高温安定高比表面積コーディエライト多孔体から、直接、触媒担体としてのハニカム構造体を製造することにより、従来製造されているハニカム構造体の製造工程において、ガンマアルミナのコーティングなどの工程を省略させることが可能となり、触媒担持用ハニカム構造体の製造コストが大幅に低減できる。

[0068] 本発明では、上記高温安定高比表面積コーディエライト多孔体を触媒担持用ハニカム構造体として用いることにより、従来問題となっていた長時間使用することによるガンマアルミナコーティング層の剥離に起因する触媒品質の劣化を皆無とすることができる。

[0069] また、本発明では、上記高温安定高比表面積コーディエライト多孔体を触媒担持

用ハニカム構造体として用いることにより、ハニカム触媒の製造工程を簡略化することが可能となる。本発明のセラミック体の基材の高温安定高比表面積コーディエライト多孔体は、1ナノメートル以上、0.1ミクロン以下の微細な針状結晶相で構成されるため、Pt、Ph、及びPdなどの活性触媒を容易に担持させることが可能となる。

[0070] すなわち、本発明では、上記高温安定高比表面積コーディエライト多孔体を触媒担持用ハニカム構造体として用いることにより、貴金属触媒を担持させたハニカム触媒を低コストで製造し、提供することが実現できる。本発明のコーディエライト多孔体は、全体が針状結晶相で構成されているため、高温における熱処理でも、焼結による比表面積の低下を抑制することができ、また、比表面積が大きいハニカム構造体として直接製造することができるので、例えば、高温安定高比表面積触媒担持用コーディエライト多孔体として好適に使用することが可能である。

[0071] 以上の各方法により製作した触媒担持能を有するコーディエライトハニカム構造体は、内燃機関の排ガス浄化用触媒等に用いられるセラミック担体として好適に使用される。このセラミック担体は、例えば、コーディエライトハニカム構造体が有する細孔に、ガンマアルミナのコートなしに、0.1g/L以上の触媒成分を担持することができ、これにより、低熱容量、高耐熱衝撃性、低圧損なセラミック触媒体が得られる。触媒成分としては、触媒能を有する金属、及び触媒能を有する金属の酸化物の少なくとも1種類を用いる。触媒能を有する金属としては、例えば、Pt、Pd、Rh等の貴金属が、触媒能を有する金属の酸化物としては、例えば、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Sn、Pb等の金属のうち少なくとも1つ以上の金属を含む酸化物が使用される。

[0072] 触媒成分を担持する方法としては、例えば、触媒成分を溶媒に溶解して、コーディエライトハニカム構造体に含浸させ、欠陥やクラック等の細孔内に触媒成分を担持させる液相法その他、CVD法、PVD法等の気相法、超臨界流体を使用する方法等が使用される。本発明では、コーディエライトハニカム構造体に形成される欠陥やクラック等の細孔が微細であるため、気相法や超臨界流体を使用する方法のように微細な細孔の内部まで入り込みやすい媒体を用いる方法がより望ましい。液相法では、溶媒として水を用いることもできるが、水よりも表面張力の小さな溶媒、例えば、メタノール等

のアルコール系溶媒を用いることが好ましい。水よりも表面張力の小さな溶媒を用いることで、細孔内に十分浸透させることができる。この際、振動を与えながら、或いは真空脱泡しながら浸漬させると、溶媒が細孔内に入り込みやすくなる。また、触媒成分を同一組成又は異なる組成で複数回に分けて、必要な量となるまで担持させるとよい。これらの方法により、細孔をより効果的に活用して、0.5g/L以上の触媒成分を担持することが可能である。

- [0073] このようにして作製される本発明のセラミック触媒体は、セラミック担体表面にガンマアルミナのコート層を形成することなしに、必要量の触媒成分が、直接、かつ狭い間隔で担持された、浄化性能に優れたセラミック触媒体となる。具体的には、触媒成分を担持した触媒体中の、触媒成分となる金属元素の含有量が0.01重量%以上となるまで担持可能であり、かつセラミック担体表面上に担持されている触媒成分粒子（触媒成分イオンや触媒金属の粒子等）間の平均間隔は0.1〜1000nm、好ましくは0.1〜100nmと狭い。これは、同じ触媒担持量であれば、触媒成分粒子の大きさがより小さくなり、数はより多くなることを示し、それにより、触媒成分をセラミック担体全面に高密度で分布させて触媒性能を効果的に発揮させることが可能となる。

発明の効果

- [0074] 本発明により、1)高比表面積を有するコーディエライト多孔体からなる針状セラミック体及び針状セラミック触媒体を提供できる、2)このコーディエライト多孔体は、少なくとも一部が針状結晶相で構成されているため、例えば、1000℃を超える高温に長時間曝されても、焼結による比表面積の低下が抑制される、3)コーディエライト焼結体そのものでハニカム体を直接製造することができる、4)この多孔体は、高温で安定な高比表面積を有する触媒担持用コーディエライトハニカム構造体として有用である、5)ハニカム内部にコーティングを施す従来の工程を省略できる、6)低コストで高品質のハニカム体を製造することが可能な新しい製造技術を提供できる、7)従来法による、例えば、コーディエライトハニカム体の内壁にガンマアルミナなどをコートした製品では、1000℃以上の高温で、ガンマアルミナがアルファアルミナに転移し、また、焼結が進行するために高比表面積を維持することが困難であるという問題があったが、本発明の製品では、そのような問題がない、という格別の効果が奏される。

発明を実施するための最良の形態

[0075] 次に、実施例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例によって何ら限定されるものではない。

実施例 1

[0076] (1)サブミクロンのコーディエライトバルクの作製

出発物質として、高純度のカオリン、タルク、アルミナ、シリカ粉末を用いた。カオリンは、アルミナ、シリカ、マグネシアを主成分とした複酸化物の総称である。本実施例で用いたカオリン及びタルクの組成は、モル比で、カオリンが、 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{MgO}:\text{K}_2\text{O}:\text{Fe}_2\text{O}_3=34.69:50.64:0.47:2.59:1.08$ の組成であり、タルクが、 $\text{SiO}_2:\text{MgO}=62.85:31.33$ 、の組成であった。

[0077] 出発物質であるカオリン、タルク、アルミナ、シリカ粉末を、コーディエライト組成になるように、重量比で、それぞれ、34.5wt%、40.4wt%、20.6wt%、4.5wt%秤量し、配合した。更に、コーディエライトの生成温度を降下させる目的で、これらの出発粉末に酸化ボロン(B_2O_3)を3wt%添加した。 B_2O_3 の添加により、コーディエライトの生成温度が1100℃に低下したことをX線回折測定により確認した。本発明者らは、 B_2O_3 若しくは酸化セリウム(CeO_2)を3wt%以下添加することにより、コーディエライトの生成温度が低下することを確認している。

[0078] 更に、ウィスカーを成長させる目的で、酸化ストロンチウム(SrO)2wt%を出発粉末に添加した。本発明者らは、アルカリ金属酸化物を2wt%以下、或いは希土類酸化物を5wt%以下添加することにより、同様の効果を見出している。

[0079] 上記出発粉末と添加剤の混合粉末に、焼結体の焼結後の気孔率を上げる目的で、10、20、及び30wt%のカーボンブラックを添加し、アルコール中で12時間ボールミル混合を行った。

[0080] 得られた混合スラリーを、75℃に保温したロータリーエバポレーターで乾燥させ、引き続き、110℃に保温したオーブンで24時間乾燥させた。得られた乾燥体を乳鉢で粉砕し、100ミクロン以下に分級した。

[0081] 得られた粉末を、加圧成形し、大気中、1300℃で4時間焼結させた。焼結体の気孔率は、最初に添加したカーボンブラックの量で変化するが、何れの焼結体も38-

55%の気孔率を有していた。

[0082] (2) 弱酸処理による高比表面積コーディエライト多孔体の作製

比表面積を向上させることを目的として、弱酸による処理を施し、ポーラス構造体を得た。本発明者らは、弱酸を用いることによりナノオーダーのウィスカーを形成させ得ることを確認している。本実施例では、弱酸としてシュウ酸($(\text{COOH})_2$)を用いた。

[0083] 本実施例では、酸処理条件として、酸の濃度及び時間を変化させた。酸の濃度は0.25、0.5、1.0、及び1.5規定の4種、時間はそれぞれについて1、3、5、及び7時間とした。

[0084] 酸処理後、得られたポーラス構造体を蒸留水で洗浄し、110℃に保温したオーブンで24時間乾燥させた。乾燥後、比表面積を測定した。

[0085] いくつかの試料については、1000℃以上の高温暴露による比表面積の低下を評価する目的で、大気中、1100℃で24時間の熱処理を行った。

[0086] (3) 結果

図1に、比表面積と酸処理時間及び焼結後の気孔率との関係を示す。図1(a), (b), (c), 及び(d)は、それぞれ、酸の濃度を0.25、0.5、1.0、及び1.5規定とした場合の結果を示す。一般的な傾向は存在しないものの、酸処理後の比表面積は、酸処理時間と焼結後の気孔率に大きく依存する。図1(d)の酸処理時間が1時間で焼結後の気孔率が45%の試料のように、条件によっては、比表面積を $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上にまで高めることが可能となることが分かる。

[0087] 図2に、酸処理後の気孔率と酸処理時間及び焼結後の気孔率との関係を示す。図1(a), (b), (c), 及び(d)は、それぞれ、酸の濃度を0.25、0.5、1.0、及び1.5規定とした場合の結果を示す。全ての試料について、酸処理による大きな気孔率の変化は認められない。

[0088] 図3に、強度と酸処理時間及び焼結後の気孔率との関係を示す。酸処理に用いた酸の濃度は1.0規定であるが、酸処理時間が長くなるに連れて強度は徐々に低下し、焼結後の気孔率が高くなればなるほど強度が低下する傾向があることが分かる。

[0089] 図4に、1.0規定のシュウ酸で7時間処理した試料について、1100℃で熱暴露評価を行なった結果を示す。熱処理条件は、大気中、24時間である。気孔率の違いに

よらず、各試料の比表面積は、1100℃処理の場合、およそ $10\text{m}^2/\text{g}$ で一定であった。現在までに公知となっている高比表面積のコーディエライト多孔体は、本実施例よりも低温の1050℃で12時間加熱すると、焼結によりその比表面積が低下することが知られている。本発明のコーディエライト多孔体は、針状結晶のみで構成されるため、熱暴露による比表面積の低下が劇的に抑制されることが分かる。このことから、本発明の高比表面積コーディエライト多孔体は、公知の高比表面積コーディエライト多孔体に比べて、高温で安定であるといえる。

- [0090] 以上のように、上記コーディエライトバルクを弱酸で処理することにより、ナノオーダーの針状結晶相で表面を覆う構造を有する新規な高比表面積を有するコーディエライト多孔体が作製できること、ナノオーダーの針状結晶相の生成が、弱酸の種類、その濃度、及び／又は処理時間で変化すること、及び得られたコーディエライト多孔体は、高温で安定であること等が確認された。

実施例 2

- [0091] (1) 針状形状粒子を形成したセラミックハニカム担体の作製

コーディエライト化原料として SiO_2 と Al_2O_3 の化合物であるカオリンと、タルク、溶融シリカ、アルミナ、水酸化アルミニウムを使用し、Al源の10%を価数の異なるWで置換するため WO_3 を使用し、これらの出発原料の粉末をコーディエライトの理論組成点付近となるように調合した。この調合原料に針状化のための添加剤としてSrOを2wt%、バインダ、潤滑剤及び保湿剤等を適量添加し、通常の方法で混練したものを、セル壁 $100\mu\text{m}$ 、セル密度400cps(1平方インチ当りのセル个数)、直径50mmのハニカム形状に成形した。得られたハニカム成形体を、乾燥後、大気雰囲気中で1260℃で焼成して格子欠陥を有するセラミック焼成体を得た。この焼成体を1規定、80℃のシュウ酸($(\text{COOH})_2$)で3時間処理した後、純水で十分洗浄して、本発明の直接担持セラミック担体を得た。SEM観察により針状形状粒子が得られていることを確認した。また、X線回折により、コーディエライトであることを確認した。粒子の長さ、径とそのアスペクト比、ハニカム体の比表面積、気孔率熱膨張係数、流路方向の圧壊強度の測定結果を表1に示す。

- [0092] (2) セラミック触媒体の作製

上記のようにして得られた直接担持セラミック担体を、塩化白金酸0.035mol/L、塩化ロジウム0.025mol/Lを溶解させた水溶液に5分間、浸漬し、余剰の溶液を取り除いた後、乾燥させた。これを大気雰囲気、600℃で焼き付けることで金属化させた。触媒担持量はPt/Rh=1.0/0.2g/Lであった。得られたセラミック触媒体の浄化性能を評価した。評価条件を下記のようにして、この時のプロピレン(C_3H_6)の50%浄化温度(新触T50)を測定した。50%浄化温度(T50)は、プロピレンの浄化率が50%となる温度とする(図5)。更に、大気雰囲気、800℃、5時間の熱耐久試験を施した後の50%浄化温度(劣触T50)を測定した。50%浄化温度評価の結果を表2に示す。

(評価条件)

セラミック担体:35cc(Φ30×L50)

SV:41000/hr

ガス組成:A/F=14.55

実施例 3

[0093] (1)セラミック担体の作製

コーディエライト化原料として SiO_2 と Al_2O_3 の化合物であるカオリンと、タルク、熔融シリカ、アルミナ、水酸化アルミニウムを使用し、Si源の5%に相当する WO_3 、同じくSi源の5%に相当するCoOを使用し、これらの出発原料の粉末をコーディエライトの理論組成点付近となるように調合した。この調合原料に針状化のための添加剤としてSrOを2wt%、バインダ、潤滑剤及び保湿剤等を適量添加し、通常の方法で混練したものを、セル壁100μm、セル密度400cps(1平方インチ当りのセル個数)、直径50mmのハニカム形状に成形した。得られたハニカム成形体を、乾燥後、大気雰囲気で1260℃で焼成して、本発明の直接担持セラミック担体を得た。SEM観察により針状形状粒子が得られていることを確認した。また、X線回折により、コーディエライトであることを確認した。粒子の長さ、径とそのアスペクト比、ハニカム体の比表面積、気孔率熱膨張係数、流路方向の圧壊強度の測定結果を表1に示す。

[0094] (2)セラミック触媒体の作製

上記のようにして得られた直接担持セラミック担体を、塩化白金酸0.035mol/L、

塩化ロジウム0.025mol/Lを溶解させた水溶液に5分間、浸漬し、余剰の溶液を取り除いた後、乾燥させた。これを大気雰囲気、600℃で焼き付けることで金属化させた。触媒担持量はPt/Rh=1.0/0.2g/Lであった。得られたセラミック触媒体の浄化性能を評価した。評価条件は実施例1と同様である。50%浄化温度評価の結果を表2に示す。

[0095] 比較例1

コーディエライト化原料としてタルク、溶融シリカ、アルミナ、水酸化アルミニウムを使用し、Si源の5%に相当する WO_3 、同じくSi源の5%に相当するCoOを使用し、これらの出発原料の粉末をコーディエライトの理論組成点付近となるように調合した。この調合原料にバインダ、潤滑剤及び保湿剤等を適量添加し、通常の方法で混練したものを、セル壁100 μm 、セル密度400cps(1平方インチ当りのセル個数)、直径50mmのハニカム形状に成形した。得られてハニカム成形体を、乾燥後、大気雰囲気、600℃で焼成して、直接担持可能な置換元素を有する直接担持セラミック担体を得た。SEM観察したが針状形状粒子ではなく、柱状形状粒子となっていた。また、X線回折により、コーディエライトであることを確認した。粒子の長さ、径とそのアスペクト比、ハニカム体の比表面積、気孔率熱膨張係数、流路方向の圧壊強度の測定結果を表1に示す。上記のようにして得られた直接担持セラミック担体を、塩化白金酸0.035mol/L、塩化ロジウム0.025mol/Lを溶解させた水溶液に5分間、浸漬し、余剰の溶液を取り除いた後、乾燥させた。これを大気雰囲気、600℃で焼き付けることで金属化させた。触媒担持量はPt/Rh=1.0/0.2g/Lであった。得られたセラミック触媒体の浄化性能を評価した。評価条件は実施例1と同様である。50%浄化温度評価の結果を表2に示す。

[0096] [表1]

実施例の各特性

| | 粒子長さ (μm) | 粒子径 (μm) | アスペクト比 | 比表面積 (m^2/g) | 気孔率 (%) | 熱膨張係数 ($\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) | 流路方向の圧壊強度 (MPa) |
|------|---------------------------|--------------------------|--------|-----------------------------------|------------|--|--------------------|
| 実施例1 | 1.57 | 0.16 | 9.8 | 32 | 32 | 0.8 | 8 |
| 実施例2 | 1.14 | 0.20 | 5.7 | 6 | 48 | 1.2 | 13 |
| 比較例1 | 5.60 | 2.00 | 2.8 | 0.3 | 34 | 0.7 | 14 |

[0097] [表2]

50%浄化温度評価結果

| | 新触T50 ($^\circ\text{C}$) | 劣触T50 ($^\circ\text{C}$) |
|------|-------------------------------|-------------------------------|
| 実施例1 | 242 | 254 |
| 実施例2 | 248 | 256 |
| 比較例1 | 255 | 265 |

[0098] 上記実施例1、2では SiO_2 と Al_2O_3 の化合物であるカオリンを使用し、針状化のための添加剤を使用することで、アスペクト比が5以上の針状コーディエライトが得られたが、比較例1ではカオリン、針状化のための添加剤を使用していないため、アスペクト比が5未満の柱状コーディエライトが得られた。針状コーディエライトが得られた実施例1、2では、比表面積が m^2/g 以上となったが、比較例1では m^2/g 未満で小さな値であった。また、50%浄化温度においても、実施例1、2では、比較例1より比表

面積が大きいことから、新触T50が低くなり、性能が向上することが分かる。

産業上の利用可能性

- [0099] 以上詳述したように、本発明は、針状セラミック体、針状セラミック触媒体及びその製造方法に係るものであり、本発明により、例えば、弱酸で処理を施すことにより、ナノオーダーの針状結晶を析出させた構造を有する高比表面積のコーディエライト多孔体を製造し、提供できる。この、場合、酸の種類、その濃度、及び／又は処理時間で好適な処理条件を制御することが可能となる。本発明では、セラミック体の基材のコーディエライト多孔体全体が針状結晶相で構成されているため、高温における加熱処理でも、焼結による比表面積の低下を劇的に抑制することが可能となる。このことから、触媒担持用コーディエライトハニカム構造体の製造において、ハニカム内壁へのガンマアルミナのコーティングなどの工程を省略することができる。高温で安定な高比表面積を有するコーディエライトハニカムを作製する技術を提供できる。本発明は、高比表面積コーディエライト多孔体からなる針状セラミック体、その製造方法及びその製品としての針状セラミック触媒体を提供するものであり、当技術分野における新技術を提供するものとして有用である。

図面の簡単な説明

- [0100] [図1]比表面積と酸処理時間及び焼結後の気孔率との関係を示す。
[図2]酸処理後の気孔率と酸処理時間及び焼結後の気孔率との関係を示す。
[図3]強度と酸処理時間及び焼結後の気孔率との関係を示す。
[図4]熱暴露評価の結果を示す。
[図5]50%浄化温度(T50)を示す。

請求の範囲

- [1] セラミック粒子の内、少なくとも一部の粒子が少なくともSi、Al、Mgを含み、その形状が針状であることを特徴とするセラミック体。
- [2] セラミック体の表面の少なくとも一部に、少なくともSi、Al、Mgを含み、その形状が針状であるセラミック粒子をコートしたことを特徴とするセラミック体。
- [3] セラミック粒子の内、少なくとも一部の粒子が少なくともSi、Al、Mgを含み、その形状が針状であるセラミック体において、上記セラミック粒子表面に触媒成分を直接担持可能な細孔及び元素の少なくとも一方を有していることを特徴とするセラミック体。
- [4] セラミック体の表面の少なくとも一部に、少なくともSi、Al、Mgを含み、その形状が針状であるセラミック粒子をコートしたセラミック体において、上記セラミック粒子表面に触媒成分を直接担持可能な細孔及び元素の少なくとも一方を有していることを特徴とするセラミック体。
- [5] 上記細孔が、セラミック粒子結晶格子中の欠陥、セラミック粒子表面の微細なクラック、及びセラミック粒子を構成する元素の欠損の内の少なくとも1種類からなる請求項3又は4記載のセラミック体。
- [6] 上記微細なクラックの幅が、100nm以下である請求項5記載のセラミック体。
- [7] 上記細孔が、担持する触媒イオンの直径の1000倍以下の直径、或いは幅を有し、この細孔の数が、 1×10^{11} 個/L以上である請求項5記載のセラミック体。
- [8] 上記細孔が、セラミック粒子の構成元素の一部を価数の異なる金属元素で置換することにより形成される欠陥からなる請求項5記載のセラミック体。
- [9] 上記欠陥は、酸素欠陥及び格子欠陥の少なくとも1種類からなり、上記針状形状粒子の単位結晶格子に欠陥を1個以上有するセラミック結晶を $4 \times 10^{-6}\%$ 以上含有する請求項8記載のセラミック体。
- [10] 上記セラミック体は、上記針状形状粒子を構成する元素のうち少なくとも1種類又はそれ以上の元素が構成元素以外の元素と置換しており、この置換元素に対して触媒成分を直接担持可能であることを特徴とする請求項3又は4記載のセラミック体。
- [11] 上記置換元素上に触媒成分が化学的結合により担持される請求項10記載のセラミック体。

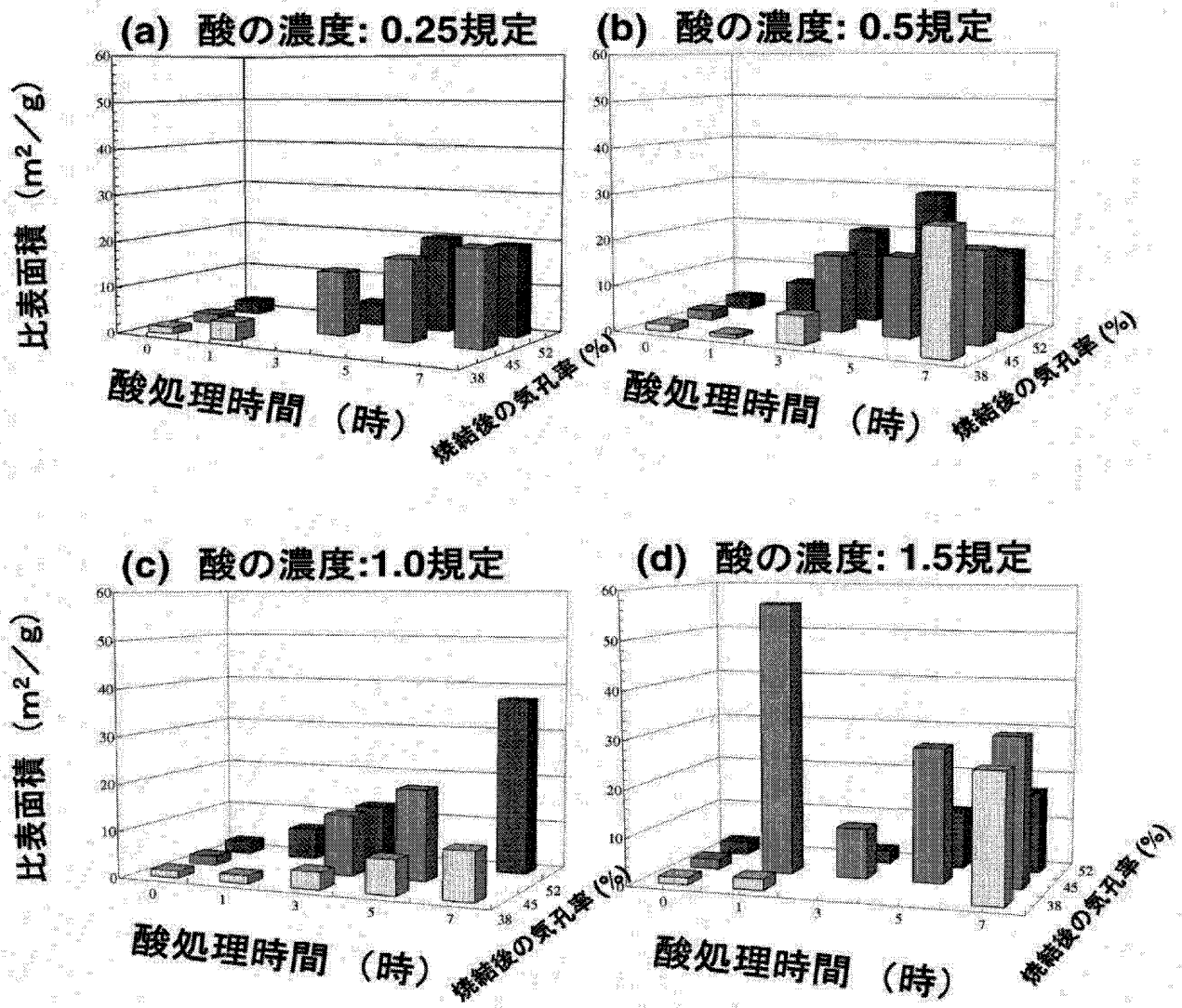
- [12] 上記置換元素が、その電子軌道にd又はf軌道を有する少なくとも1種類又はそれ以上の元素である請求項10記載のセラミック体。
- [13] 上記針状形状粒子が、Si、Al、Mgと、少なくともSr、Ceの内の1種類以上を含む請求項1から4のいずれかに記載のセラミック体。
- [14] 上記針状形状粒子が、コーディエライトである請求項1から4のいずれかに記載のセラミック体。
- [15] 上記針状形状粒子の表面から少なくとも単位結晶格子5個分以上が、コーディエライトである請求項14記載のセラミック体。
- [16] 上記針状形状粒子のアスペクト比が、5以上である請求項1から4のいずれかに記載のセラミック体。
- [17] 上記セラミック体の形状が、粉末、ペレット、不織布、又はハニカム形状である請求項1から4のいずれかに記載のセラミック体。
- [18] 上記セラミック体の比表面積が、 lm^2/g 以上である請求項1から4のいずれかに記載のセラミック体。
- [19] 気孔率が10%以上のセラミックハニカム体からなる請求項17記載のセラミック体。
- [20] 気孔率が30%以上である請求項17記載のセラミック体。
- [21] 流路方向の熱膨張係数が $2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 以下のセラミックハニカム体からなる請求項17記載のセラミック体。
- [22] 流路方向の熱膨張係数が $1 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 以下のセラミックハニカム体からなる請求項17記載のセラミック体。
- [23] 流路方向の圧壊強度が5MPa以上のセラミックハニカム体からなる請求項17記載のセラミック体。
- [24] 流路方向の圧壊強度が10MPa以上のセラミックハニカム体からなる請求項17記載のセラミック体。
- [25] セル壁厚が $400 \mu\text{m}$ 以下のセラミックハニカム体からなる請求項17記載のセラミック体。
- [26] セル壁厚が $100 \mu\text{m}$ 以下のセラミックハニカム体からなる請求項17記載のセラミック体。

- [27] 細孔分布の分布幅が狭いセラミックハニカム体からなる請求項17記載のセラミック体。
- [28] 上記分布幅が、平均細孔径の値の $\pm 1/2$ 内に含まれる細孔容積が50%以上である請求項27記載のセラミック体。
- [29] 請求項1から28のいずれかに記載のセラミック体に触媒成分を担持したことを特徴とするセラミック触媒体。
- [30] 上記触媒成分が、貴金属である請求項29記載のセラミック触媒体。
- [31] 上記触媒成分の担持量が、 0.1g/L 以上である請求項30記載のセラミック触媒体。
- [32] 請求項1から28のいずれかに記載のセラミック体及び／又は請求項29から31のいずれかに記載のセラミック触媒体に助触媒成分を含有することを特徴とするセラミック触媒体。
- [33] 上記助触媒成分が、ランタノイド元素、遷移金属元素、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素又はその酸化物、複合酸化物の1種類又は複数種類である請求項32記載のセラミック触媒体。
- [34] 上記助触媒成分の含有量が、 6g/L 以上である請求項33記載のセラミック触媒体。
- [35] Si源として SiO_2 と Al_2O_3 の化合物からなる原料を使用して、セラミック粒子の内、少なくとも一部の粒子が少なくともSi、Al、Mgを含み、その形状が針状であるセラミック体を製造することを特徴とする針状形状粒子を有するセラミック体の製造方法。
- [36] 針状化のための添加剤を添加する請求項35記載の針状形状粒子を有するセラミック体の製造方法。
- [37] 上記針状化のための添加剤が、ランタノイド元素、遷移金属元素、アルカリ金属元素、及びアルカリ土類金属元素から選ばれる少なくとも1種類である請求項36記載の針状形状粒子を有するセラミック体の製造方法。
- [38] 酸処理、或いはアルカリ処理、或いはドライエッチングを施すことにより、針状形状粒子を発現させる請求項35記載の針状形状粒子を有するセラミック体の製造方法。
- [39] 上記酸処理が、弱酸による処理を施すことにより、針状形状粒子を発現させる請求

項38記載の針状形状粒子を有するセラミック体の製造方法。

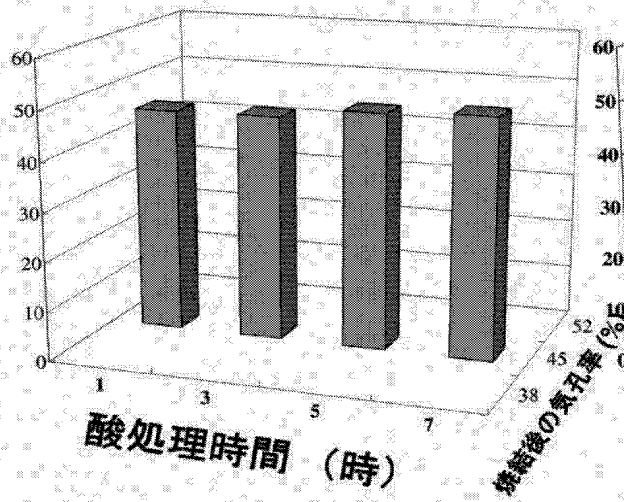
- [40] 上記弱酸が、0.001規定から2規定の弱酸である請求項39記載の針状形状粒子を有するセラミック体の製造方法。
- [41] 上記弱酸が、カルボキシ基(-COOH)を有する酸、リン酸、及び硫化水素の内の少なくとも1種類の酸である請求項39又は40記載の針状形状粒子を有するセラミック体の製造方法。
- [42] 針状形状粒子含む組成物を所望の形状に成形し、焼成することで針状形状粒子を発現させる請求項35記載の針状形状粒子を有するセラミック体の製造方法。
- [43] 針状形状粒子を形成させるための原料を所望の形状に成形し、焼成することで針状形状粒子を発現させる請求項35記載の針状形状粒子を有するセラミック体の製造方法。
- [44] 請求項1から28のいずれかに記載のセラミック体に触媒成分を担持させることを特徴とするセラミック触媒体の製造方法。
- [45] 請求項1から28のいずれかに記載のセラミック体及び／又は請求項29から31のいずれかに記載のセラミック触媒体に助触媒成分を担持することを特徴とするセラミック触媒体の製造方法。
- [46] 請求項1から28のいずれかに記載のセラミック体及び／又は請求項29から31のいずれかに記載のセラミック触媒体のセラミック原料に、助触媒成分を混合させておく請求項45記載のセラミック触媒体の製造方法。

[図1]

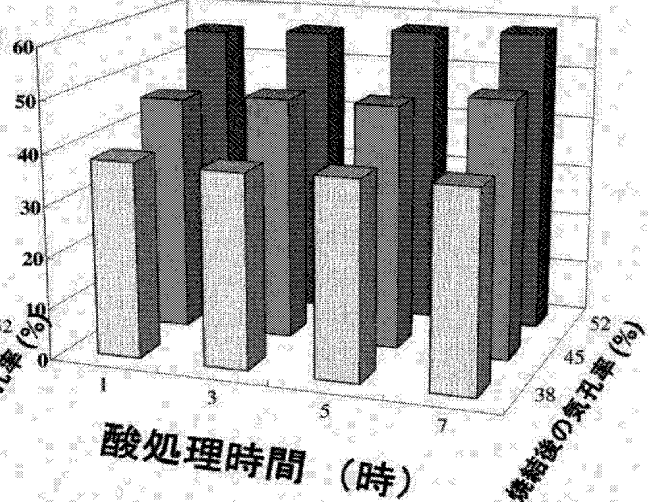


[図2]

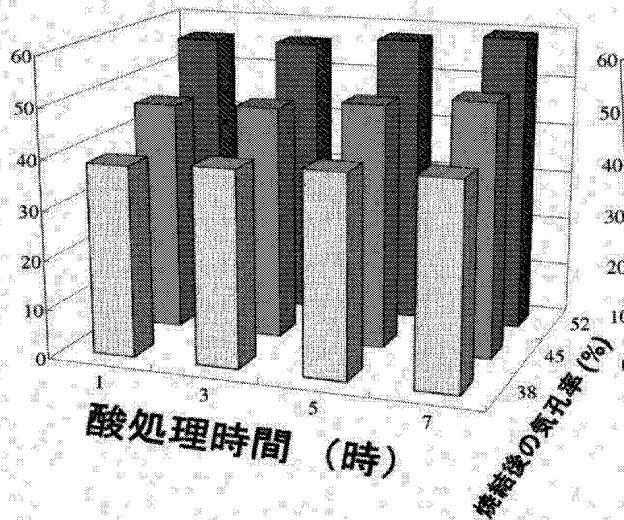
(a) 酸の濃度: 0.25規定



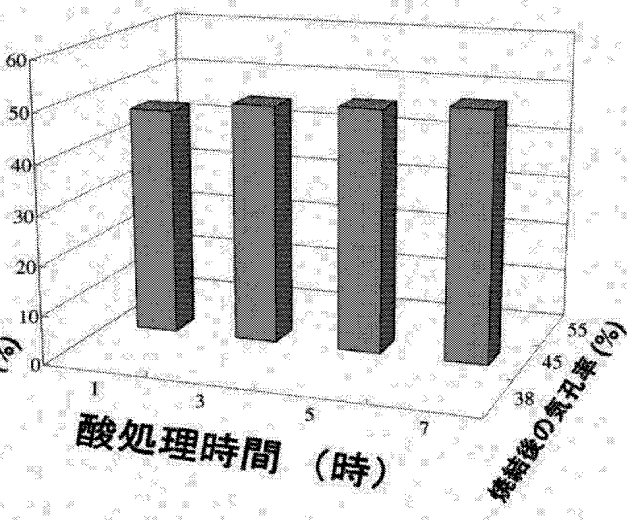
(b) 酸の濃度: 0.5規定



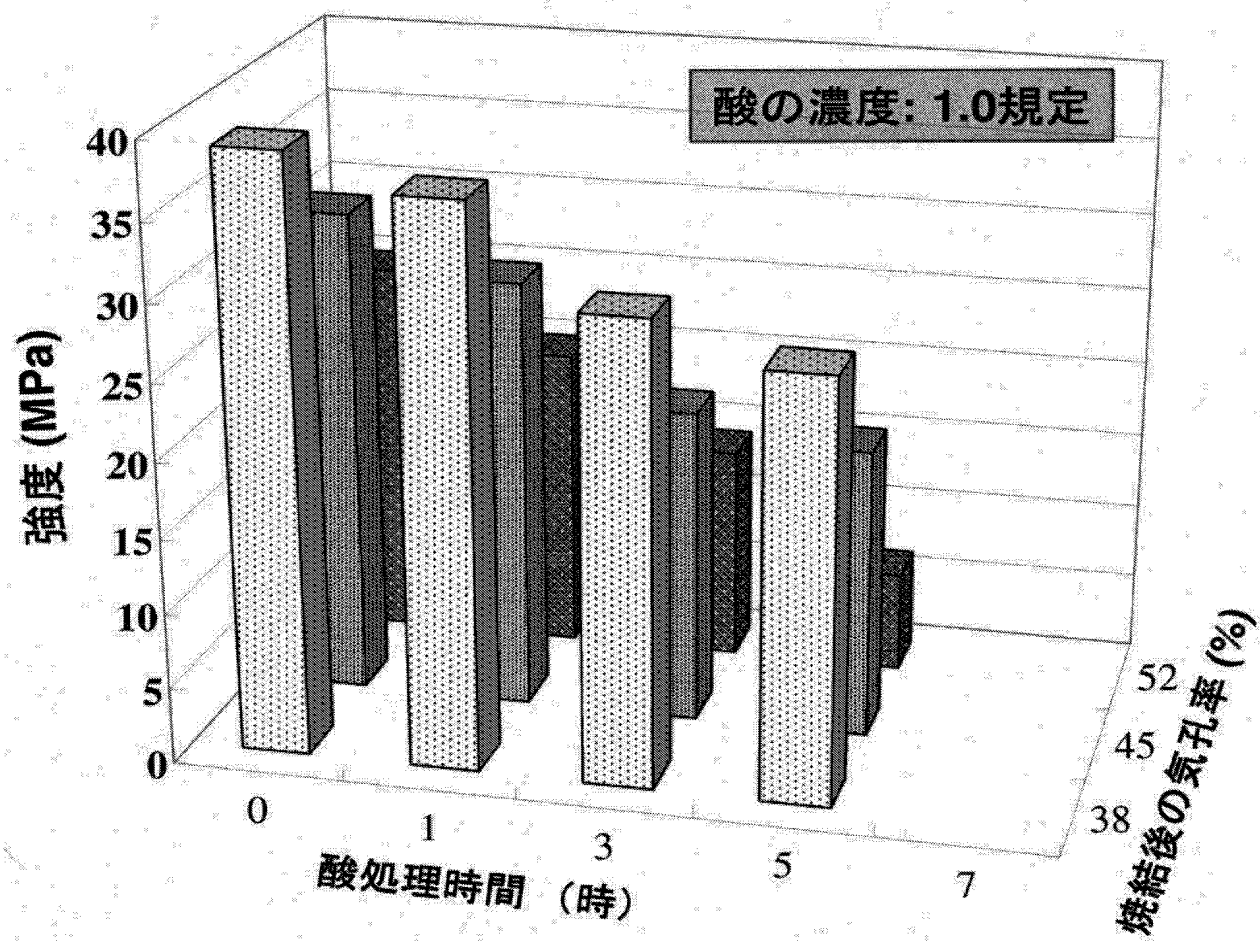
(c) 酸の濃度: 1.0規定



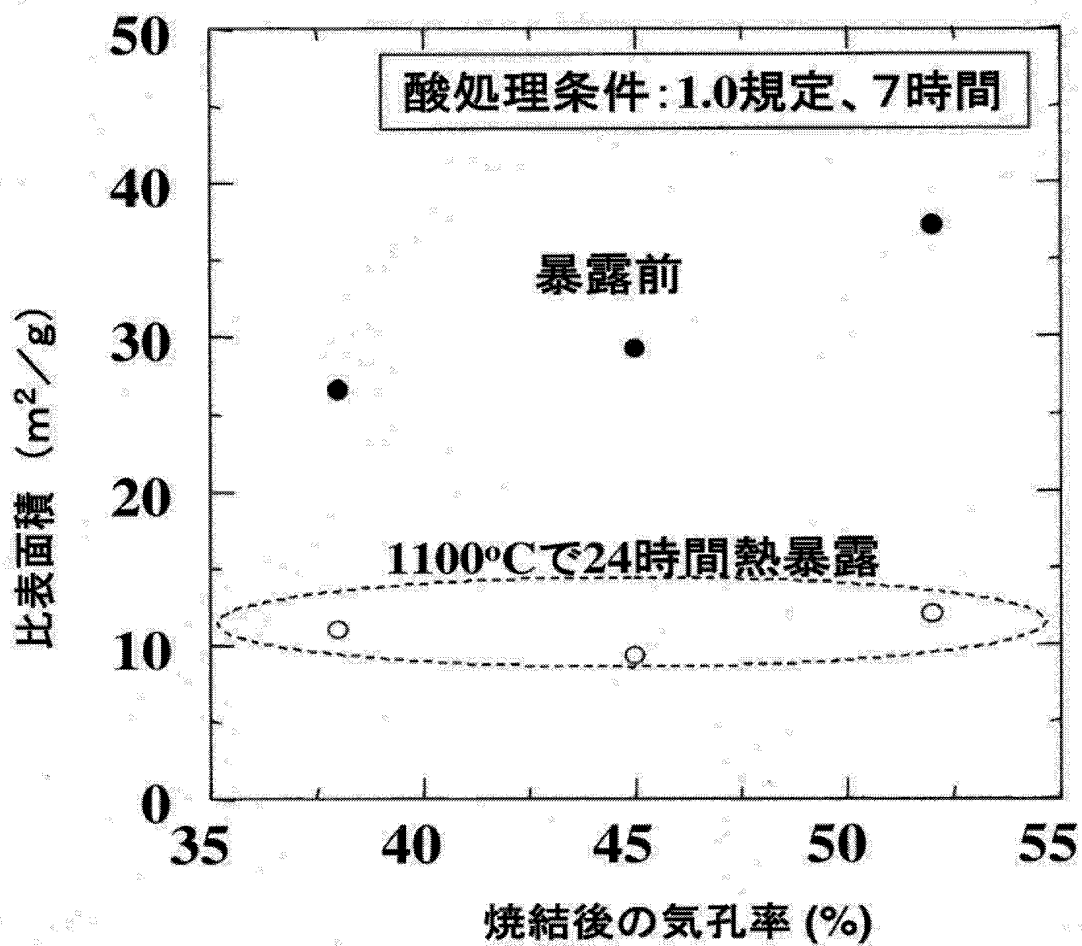
(d) 酸の濃度: 1.5規定



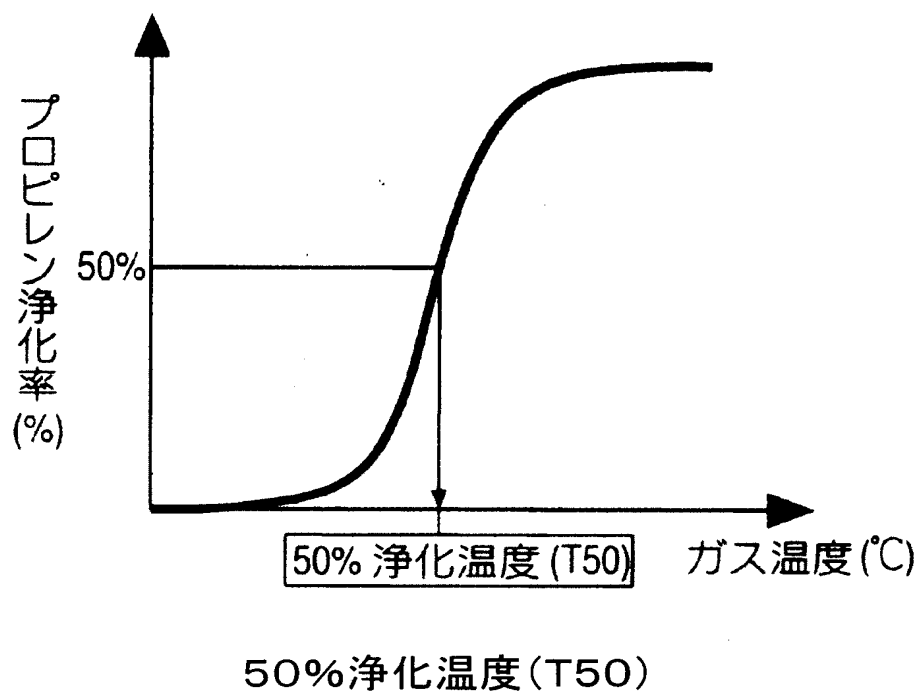
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018572

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ B01J23/02, 32/00, 35/04, B01D53/86, C01B33/26, C04B35/00, 38/00 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
|--|---|---|
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ B01J21/00-38/74, B01D53/86, 94, C01B33/26, C04B35/00, 38/00, 41/91 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | JP 2001-310128 A (Nippon Soken, Inc., et al.), 06 November, 2001 (16.11.01), Claims 3, 5, 7, 9, 10 to 13, 19, 57, 76; | 1-9, 13, 14, 16-26, 29-37, 43-46 |
| Y | example 1 & EP 1043067 A2 | 10-12, 38-41 |
| Y | JP 2002-172329 A (Denso Corp., et al.), 18 June, 2002 (18.06.02), Claims 1, 6 to 8; Par. No. [0046] & US 2002/0039966 A1 & DE 10147347 A1 | 10-12 |
| Y | JP 49-129704 A (Corning Glass Works), 12 December, 1974 (12.12.74), Claims 1 to 3; page 4, lower left column, lines 7 to 11 & DE 2411757 A1 | 38-41 |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex. | | |
| * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the international search 23 March, 2005 (23.03.05) | | Date of mailing of the international search report 29 March, 2005 (29.03.05) |
| Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office | | Authorized officer Telephone No. |
| Facsimile No. | | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018572

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|--|
| X | JP 63-103877 A (Nagasaki-Ken), 09 May, 1988 (09.05.88), Claim 1; page 2, upper left column, lines 9 to 14; example 1 (Family: none) | 1, 2, 16-26, 29-35, 38, 43-46 |
| P, X | JP 2004-298709 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 28 October, 2004 (18.10.04), Claims 3, 6, 7; Par. No. [0001] (Family: none) | 1, 2, 13, 14, 16, 17, 19, 20, 35-38, 43-46 |
| A | JP 52-105587 A (Nippon Soken, Inc.), 05 September, 1977 (05.09.77), & US 4224302 A | 1-14, 16-26, 29-41, 43-46 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018572

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☒ Claims Nos.: 15, 27, 28 and 42
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
There is no description corresponding to the above-mentioned claims in the description. Consequently, it cannot be considered that the inventions set forth in these claims are fully supported by the description.
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ⁷ B01J23/02、32/00、35/04、B01D53/86
C01B33/26、C04B35/00、38/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ⁷ B01J21/00~38/74、B01D53/86、94、C01B33/26
C04B35/00、38/00、41/91

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922~1996年
日本国公開実用新案公報 1971~2005年
日本国登録実用新案公報 1994~2005年
日本国実用新案登録公報 1996~2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|--|
| X | JP 2001-310128 A (株式会社日本自動車部品総合研究所 外1名) 2001. 11. 06 請求項3, 5, 7, 9, 10-13, 19, 57, 76, 実施例1 | 1-9, 13, 14, 16-26, 29-37, 43-46 |
| Y | & EP 1043067 A2 | 10-12, 38-41 |
| Y | JP 2002-172329 A (株式会社 デンソー 外1名) 2002. 06. 18 請求項1, 6-8, [0046]段落 & US 2002/0039966 A1 & DE 10147347 A1 | 10-12 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
23. 03. 2005

国際調査報告の発送日
29. 3. 2005

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
安齋 美佐子

4 G 3 3 4 3

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|---|---|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| Y | JP 49-129704 A (コーニング、グラス、ワークス) 1974. 12. 12 請求項1-3, 第4頁左下欄第7-11行 & DE 2411757 A1 | 38-41 |
| X | JP 63-103877 A (長崎県) 1988. 05. 09 請求項1, 第2頁左上欄第9-14行, 実施例1 (ファミリーなし) | 1, 2, 16-26, 29-35, 38, 43-46 |
| P X | JP 2004-298709 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2004. 10. 28 請求項3, 6, 7, [0001]段落 (ファミリーなし) | 1, 2, 13, 14, 16 17, 19, 20, 35-38, 43-46 |
| A | JP 52-105587 A (株式会社日本自動車部品総合研究所) 1977. 09. 05 & US 4224302 A | 1-14, 16-26, 29-41, 43-46 |

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT 17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☒ 請求の範囲 15, 27, 28, 42 は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
上記請求の範囲記載の事項に関して、本願明細書中には対応する記載が存在しない。
したがって、上記請求の範囲に係る発明は、本願明細書において十分に裏付けられているとはいえない。
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。